

525,353

10/525353

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/018405 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 67/03,  
C11C 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2003/000242

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. August 2003 (25.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1262/2002 23. August 2002 (23.08.2002) AT

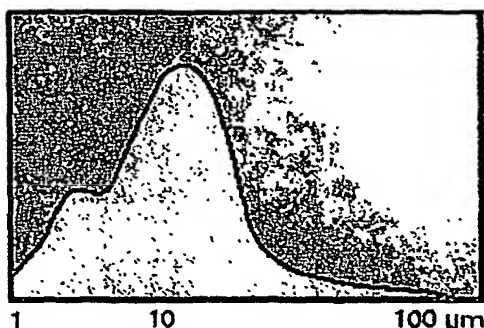
(71) Anmelder und

(72) Erfinder: GAPES, Richard [AT/AT]; Mariensteig 15/2/4,  
A-1133 Wien (AT). BAUMGARTNER, Hans [AT/AT];  
Rudolf Nurejev Promenade 9-21, A-1220 Wien (AT).(74) Anwälte: BARGER, Werner usw.; Mahlerstrasse 9,  
A-1010 Wien (AT).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen, wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSESTERIFICATION AND ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS AND TRIGLYCERIDES BY DISPERSION  
AND DISPERSION METHOD FOR THE PRODUCTION OF FATTY ACID METHYLESTERS(54) Bezeichnung: UM- UND VERESTERUNG VON FETTSÄUREN UND TRIGLYCERIDEN DURCH DISPERGIEREN UND  
DISPERSIONSVORFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREMETHYLESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the basic or acidic catalysed esterification and transesterification of fatty acids, such as oils and fats, i.e. the esters of glycerine with fatty acids, by dispersion of low alcohols, especially methylalcohol, in the liquidic initial product. The invention is characterised in that the methylalcohol (or other low alcohols) is fully dispersed in the reaction mixture. The invention also relates to embodiments of said method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur basisch oder sauer katalysierten Ver- und Umesterung von Fettsäuren sowie von Ölen und Fetten, nämlich den Estern des Glycerins mit Fettsäuren, durch Dispersion von niedrigen Alkoholen, insbesondere von Methylalkohol, in das flüssige Ausgangsprodukt. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Methylalkohol (oder andere niedrige Alkohole) in dem Reaktionsgemisch vollständig dispergiert wird. Die Erfindung betrifft auch Ausgestaltungen des Verfahrens.

WO 2004/018405 A1

BEST AVAILABLE COPY

UM- UND VERESTERUNG VON FETTSÄUREN UND TRIGLYCERIDEN DURCH DISPERGIEREN UND  
DISPERSIONSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREMETHYLESTERN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur basisch oder sauer katalysierten Ver- und  
5 Umesterung von Ölen und Fetten, nämlich den Estern des Glycerins mit Fettsäuren sowie  
den Fettsäuren selbst, durch Einbringen von Methylalkohol oder anderen niedrigen  
Alkoholen in das flüssige Ausgangsprodukt.

Für viele Anwendungen ist es erwünscht, Fette durch Umestern verschiedenen technischen  
10 Notwendigkeiten anzupassen, insbesondere wenn es um die Herstellung von Motor-  
treibstoffen auf biologischer Basis geht.

Aus verschiedenen pflanzlichen Ölen und Fetten, sind derartige Verfahren zur Umesterung  
bekannt und führen über eine mehrstufige Verfahrenskette, die schrittweise diskon-  
15 tinuierlich vollzogen wird, schließlich im wesentlichen zu Glycerin, Wasser und dem  
gewünschten Methylester der Fettsäuren, die ursprünglich mit dem Glycerin verestert  
waren. Es ist auch möglich, statt des Methylalkohols einen anderen niedrigen Alkohol,  
beispielsweise Ethanol, Propanol, Butanol und in Sonderfällen selbst Pentanol zu  
verwenden und so zu den entsprechenden Estern zu kommen, doch wird aus  
20 Kostengründen und wegen der einfacheren Reaktion zumeist Methylalkohol verwendet.  
Mit zunehmender Kettenlänge wird die saure Katalyse wirksamer und damit zu einer  
ernsthaften Alternative.

Im Ausgangsmaterial enthaltene Verunreinigungen sollten soweit entfernt werden, dass sie  
25 keine verfahrenstechnische Probleme verursachen. Eine vorherige Reinigung des Öls  
vermindert die Nachteile, die durch die Verunreinigungen entstehen: Nebenreaktionen,  
höherer Chemikalienverbrauch, langsamere Umsetzung, etc..

Probleme macht hingegen der langsame Verfahrensablauf, der eine Behandlung des  
30 ursprünglichen Öls mit Methylalkohol, zumeist basisch katalysiert in einem  
großvolumigen Rührkessel über Zeiten abläuft, die in Stunden zu messen sind. Gefolgt  
wird dieser Reaktionsschritt von einem Abtrennschritt, der wiederum in einem großen  
Absetzbehälter stattfindet, wobei gegebenenfalls Glycerin im Bodenbereich und das zu

etwa oder über 90 % umgesetzte Halbprodukt darauf aufschwimmend anfällt, allerdings eventuell auch erst nach einigen Stunden des Absetzens.

Das aufschwimmende Halbfertigprodukt wird erneut in einen Rührkessel übergeführt und  
5 erneut mit Methylalkohol und Lauge umgesetzt, wobei nach einigen Stunden eine etwa 99 %-ige oder höhere Umsetzung, bezogen auf das Ausgangsmaterial, erreicht wird.

Auch dieses Produkt muss noch dekantiert werden, auch dies erfolgt in großen Absetzbehältern, in denen das Produkt aufschwimmt und endlich abgezogen wird. Erst dieses Pro-  
10 dukt wird anschließend der Endreinigung unterzogen.

Die Veresterung von Fettsäuren funktioniert analog zu der oben beschriebenen Umesterung, jedoch findet die Reaktion langsamer statt, und es wird Wasser anstatt Glycerin als Nebenprodukt erzeugt. Die Reaktion wird normalerweise mit Säure katalysiert. Die  
15 Erfindung bezieht sich genauso auf die Ver- und Umesterung von Fettsäuren und Ölen bzw. Fetten als Gemisch miteinander sowie mit andern Komponenten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die meisten heutzutage kommerziell verwendeten Verfahren auf oben beschriebene Weise funktionieren. Prinzipiell basieren alle diesen  
20 Verfahren auf den Frühentwicklungen, die zwecks Herstellung von Fettsäuremethylestern als Rohstoffe für chemische Industrie ausgearbeitet wurden (US 2360844, US 2383632).

Die Erfindung besteht nun darin, dass in dem (den) als flüssiges Ausgangsprodukt vorliegenden, gegebenenfalls mit freien Fettsäuren verunreinigten Öl(en) bzw. Fett(en) ein  
25 technisch reiner bzw. technisch reine niedrige(r) Alkohol(e) in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators dispergiert wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Dispersion mit normalen Dispergiergeräten hergestellt. Diese Geräte sind dazu gebaut, vorübergehend stabile Dispersionen  
30 herzustellen. Man war allgemein der Annahme, dass sich die im Dispergiergerät gebildete Mischung nur sehr langsam trennt, und damit die Absetzzeit der Glycerinphase enorm lang wird. Es konnte nun nachgewiesen werden, dass bei der Wahl des richtigen Dispergierwerkzeugs eine sehr schnelle Phasentrennung erfolgt.

Die Erfindung wird im folgenden, unter ausführlicher Behandlung des Standes der Technik, und Bezugnahme auf die Zeichnung, näher erläutert, wobei die Fig. 1 bis 5 verschiedene Tröpfchengrößenverteilungen und die Fig. 6 eine erfindungsgemäß verwendbare Dispergiermaschine zeigen.

5

Bedeutsam für die Durchführung der Erfindung ist die Wahl der Tröpfchengröße. Fig. 1 bis 5 (Quelle: Firmenangaben) zeigen die Verteilung der Tröpfchengröße bei Verwendung von unterschiedlichen Werkzeugen des gleichen Maschinentyps. Ein wichtiges Charakteristikum eines Dispergiergerätes ist, dass die Tröpfchengröße bzw. dessen Spektrum  
10 unabhängig vom Durchsatz bis zu ihrer Höchstleistung konstant bleibt. Diese Tatsache ist insbesondere bedeutsam, wenn weiter unten auf das Patent WO 99/26913 A1 eingegangen wird.

In einer Versuchsreihe können auf einfache Weise geeignete Werkzeuge für die Ver- und  
15 Umesterung ermittelt werden. Die Dispersion soll bevorzugt eine Tröpfchengröße (Durchmesser) von über 3, bevorzugt über 5  $\mu\text{m}$ , und von unter 50, bevorzugt unter 15  $\mu\text{m}$ , aufweisen. Verteilungen gemäß den Fig. 3 und 4 können besonders vorteilhaft verwendet werden.

20 Fig. 6 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines Dispergiergerätes. Vergleicht man diesem Aufbau mit den Geräten die in WO 99/26913 A1, DE 199 08 978 A1, EP 0 249 463 A2, US 4 668 439 A, DE 196 38 460 A1 und DE 100 43 644 A1 beschrieben sind, kann man leicht den Unterschied erkennen. In den oben genannten Druckschriften werden entweder Statikmischer (oder eine Ableitung davon) oder ganz normale Rührkessel verwendet.

25

Ein weiteres besonderes Merkmal der Erfindung, das sie von den oben genannten Patenten unterscheidet, ist die Tatsache, dass in mehreren davon von einer Mehrstufigkeit des Verfahrens ausgegangen wird, während beim erfindungsgemäßen Dispersionsverfahren das Produkt in hinreichender Qualität (nach der einschlägigen EN) bereits nach der ersten  
30 Stufe vorliegt.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu WO 99/26913 A1 ist, dass Dispergiergeräte (wenn nicht aus anderen verfahrenstechnischen Gründen gefordert) bei normalem atmo-

sphärischen Druck arbeiten. Ein Überdruck wie in WO 99/26913 A1 beschrieben, ist nicht notwendig.

Nachdem die generellen Unterschiede zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und  
5 den Dokumenten WO 99/26913 A1, DE 199 08 978 A1, DE 199 08 978 A1, US 4 668 439  
A, DE 196 38 460 A1, DE 100 43 644 A1 aufgezeigt wurden, soll nun im Einzelnen auf  
die Unterschiede beziehungsweise die Verbesserung, dass das angemeldete Verfahren  
bringt eingegangen werden. Vorab soll allerdings noch auf den Unterschied zwischen  
Dispersion und Emulsion eingegangen werden. Beim Dispergieren geht es um die  
10 Vergrößerung der Phasengrenzfläche zwischen zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten.  
Wird dieser Vorgang durch den Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen bewirkt, spricht  
man von Emulgieren, für das in der Regel gänzlich andere Gesetzmäßigkeiten gelten  
(siehe: Marko Zlokarnik, Rührtechnik, Theorie und Praxis, Springer Verlag 1999). Der  
Vollständigkeit halber sollen nun definitionsgemäß die beiden Verfahren beschrieben  
15 werden:

#### Dispergieren:

Dispergieren ist ein physikalischer Vorgang, bei dem eine Mischung aus zwei oder  
20 mehreren Stoffen entsteht, die sich dadurch auszeichnet, dass die Stoffe nicht ineinander  
löslich sind und die Verteilung des dispergierten Stoffes im Dispersionsmittel sehr fein ist,  
so dass die Dispersion wie eine homogene, stabile Mischung erscheint. Dispersion ist der  
Oberbegriff für alle Mischungen, die sich aus einem Trägermedium und dem darin  
dispergierten Stoff zusammensetzen.

25

#### Emulgieren:

Unter Emulgieren wird ein besonderer Dispersionsvorgang verstanden, wobei die erzeugte  
Dispersion auf Grunde einer niedrigen Oberflächenspannung stabil ist und die verteilten  
30 Tröpfchen sich nicht abtrennen lassen. Häufig werden auch oberflächenaktive Substanzen  
zur Steigerung der Stabilität der entstandenen Emulsion eingesetzt. Die oberflächenaktiven  
Substanzen wirken dabei als Emulgatoren.

Die Unterschiede der Erfindung zu den einzelnen vorveröffentlichten Druckschriften:

Zur WO 99/26913 A1:

Die WO 99/26913 A1 Weg beschreibt im wesentlichen ein Verfahren das mit statischen  
5 Mixern arbeitet. (Seite 8 Zeile 16, 17) der Statikmixer besteht aus einem Rohr das mit  
Kugeln oder diversen anderen Materialien gefüllt ist. (Seite 8 Zeile 23 bis 25). Auf Seite 9  
sind ersatzweise Geräte oder Stoffe angeführt, die offensichtlich den Statikmixer ersetzen  
oder unterstützen sollen. Als Emulgator ist üblicherweise ein Stoff und kein Gerät zu  
verstehen. „Emulgatoren sind Hilfsstoffe, mit deren Hilfe zwei miteinander nicht misch-  
10 bare Flüssigkeiten (z.B. Wasser in Öl) zu einer stabilen, homogenen Masse, genannt  
Emulsion, verarbeitet werden können. Es gibt künstliche und natürlich vorkommende  
Emulgatoren. Sie besitzen in ihrem Molekül einen wasserliebenden (hydrophilen) und  
einen fettliebenden (lipophilen) Bereich. Diese Molekülstruktur befähigt sie dazu, eine  
Wechselwirkung zwischen Wasser und Öl einzugehen und eine mikroskopisch kleine  
15 Feinstverteilung des Wassers zu ermöglichen. Für die Emulsion Margarine nutzt man als  
Emulgatoren überwiegend Mono- und Diglyceride auf Basis von pflanzlichen Ölen und  
Fetten sowie pflanzliches Lecithin.“ (Deutsches Margarineinstitut). Der auf Seite 9 Zeile  
12 erwähnte Turbulator ist ein Gerät, das aus der Wärmetechnik kommt und zu Deutsch  
"Turbulenzerzeuger" bedeutet. Es ist ähnlich aufgebaut wie ein Statikmixer, jedoch werden  
20 keine Stoffe vermischt sondern der Übergang von Wärme zum Rohr wird begünstigt  
(siehe: A. Klaczak Heat and Mass Transfer Springer Verlag Heidelberg 1996).

Auf Seite 14 Zeile 10 bis 13 wird wiederholt das die Reaktionsstrecke aus einem mit  
Kugeln gefüllten Rohr besteht. In Zeile 22 und 23 wird auf den hohen Druck hingewiesen,  
25 der bei diesem Verfahren notwendig ist. Auf Seite 16 Zeile 9 bis 12 wird der so genannte  
"dynamische Emulgator" ebenfalls als Statikmixer beschrieben, der in diesem Fall aus  
einem gebogenen Rohr besteht. Wiederholt wird auch auf Seite 16 Zeile 30 darauf  
hingewiesen dass es sich bei dem genannten Verfahren um ein Hochdruckverfahren  
handelt.

30

Aus den Patentansprüchen drei, vier, fünf, sieben und acht ist erkennbar, dass hier eine  
Abart eines Statikmixers beschrieben wird die mit der gegenständlichen Erfindung nichts  
zu tun hat. Dies ist auch aus den Zeichnungen Figur 1 und Figur 2 leicht erkennbar.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich unter besonders günstigen Umständen auch mit einem Statikmixer Dispersionen herstellen lassen. Das Problem dabei ist allerdings, dass es notwendig ist, dass die Dehnung lange genug anhält. Das Problem besteht somit darin, dass eine Durchsatzsteigerung die Schergeschwindigkeiten erhöht und gleichzeitig die Verweilzeit im Mischer herabsetzt. Die erreichbare Tröpfchengröße ist jedoch in einem Statikmixer u.a. auch eine Funktion der Verweilzeit. Dieser Nachteil eines statischen Mixers tritt bei einem Dispergiergerät nicht auf (siehe: Marko Zlokarnik, Rührtechnik, Theorie und Praxis, Springer Verlag 1999).

10

Auf die anderen Punkte die in WO 99/26913 A1 wie Reinigung, Waschung, Destillation usw. angeführt sind wird hier nicht eingegangen, da es sich um Verfahren handelt, die allgemein bekannt sind und allgemein angewandt werden.

15 Zur DE 199 08 978 A1:

In der DE 199 08 978 A1 wird ein Verfahren beschrieben, dass die Ver- und Umesterung in einem Arbeitsschritt durchführt. Üblicherweise wird für die Veresterung als Katalysator Schwefelsäure, für die Umesterung Kalilauge oder Natronlauge verwendet, weil die verschiedenen Katalysatoren sich beim Mischen gegenseitig neutralisieren und das Verfahren aus mindestens zwei Verfahrensschritten besteht. Das Dokument beschreibt die simultane Ver- und Umesterung in einem Reaktionsschritt unter Verwendung von Sulfonsäure als einzigem Katalysator.

Von der apparativen Ausgestaltung her ist das Verfahren als Kaskade konventioneller "Mixer - Settler" zu sehen. Somit stellt DE 199 08 978 A1 kein naheliegendes Vorbild für die gegenständliche Erfindung dar.

Zur EP 0 249 463 A2:

Zu dieser Druckschrift ist zu vermerken dass sie mit der erfindungsgemäßen Dispersionsmethode im Kern nichts zu tun hat. Sie beschreibt eine Methode der Vorveresterung und Umesterung in zwei getrennten Schritten. In Figur 2 ist ein ganz normales, wie vielfach angewandtes Rührwerk abgebildet. Diese Art der Rührkessel werden zur Zeit üblicherweise für die Ver- und Umesterung gebraucht und gehören zum Stand der Technik. Nach

Figur 1 ist zu erkennen, dass es sich zuerst um eine Veresterung und danach um eine Umesterung handelt. Hierbei unterscheidet sich die EP 0 249 463 A2 grundlegend von der DE 199 08 978 A1, die mit den gleichen Katalysator die Ver- und Umesterung in einem Schritt durchführt. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die Zeitangaben, die in Figur 3  
5 bis 6 angegeben sind, durch das erfindungsgemäße Verfahren zumindest halbiert werden können. (Dies bezieht sich auch auf die Veresterung, die wesentlich langsamer als die Umesterung abläuft). Die EP 0 249 463 A2 beschreibt somit ein Verfahren, wie es dem Stand der Technik entspricht ohne Neuigkeiten aufzuweisen.

10 Zur US 4 668 439 A:

Die US 4 668 439 A unterscheidet sich vom erfindungsgemäßen Verfahren in mehreren wesentlichen Punkten. Zum ersten handelt es sich dabei um ein Verfahren das mit gasförmigen Methanol arbeitet. Das Verfahren findet unter hohen Temperaturen statt (230 bis 240°C) (Tabelle 1, Seite 9 und 10). Wie im Beispiel 1 (Seite 7 und 8) ausgeführt wird  
15 findet die Umesterung in einem ganz normalen Rührbehälter statt. Im Unterschied zum Dispersionsverfahren wird eine Reaktionszeit von 3,75 Stunden angegeben (Seite 7 Zeile 57). Wie in Seite 11, Punkt 7 erwähnt wird findet das Verfahren unter Überdruck statt. Damit unterscheidet es sich ebenfalls vom Dispersionsverfahren.

20 Zur DE 196 38 460 A1:

Die DE 196 38 460 A1 bezieht sich im wesentlichen nicht auf die Ver- und Umesterung sondern auf eine möglichst schnelle und effiziente Trennung der Glycerinphase vom erzeugten Ester. Wie auf Seite 4 Zeile 45 bis 63 beschrieben wird in dieser Erfindung der Umstand genutzt, dass der Ester in nah superkritischen Medien wesentlich leichter löslich  
25 ist als Triglyceride oder partiale Glyceride. Die Herstellung des Esters mittels eines Dispergiergerätes ist weder in den Patentansprüchen von S. 7 und 8 zu lesen, noch in der Zeichnung Fig. 1 erkennbar. Die in Beispiel 3 und Beispiel 4 angegebene Methode mit einem festen Katalysator die Umesterung durchzuführen geht sogar der Dispersionsmethode diametral entgegen. Mit der Dispersionsmethode ist es nicht möglich, einen festen Katalysator  
30 zu verwenden.

Die in Beispiel 1 und 2 verwendete Methode ist eine gängige Form der Umesterung, es wird jedoch hier hauptsächlich auf die Abtrennung des Esters Bezug genommen. Auch hier



könnte die Dispersionsmethode bei der Herstellung des Esters hilfreich sein. Extraktionsmethoden mit superkritischen Medien sind durchaus üblich (Koffeinfreier Kaffee und andere) werden jedoch derzeit in der Herstellung von Fettsäuremethylester noch nicht angewandt.

5

Zur DE 100 43 644 A1:

Die DE 100 43 644 A1 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biodiesel mit sogenannten „Mikroreaktoren“. Diese Mikroreaktoren, wie sie in Fig. 1 eingezeichnet sind, haben mit der erfindungsgemäßen Dispersionsmethode nichts gemein-  
10 sam. Die Unterschiede sind dadurch begründet das es sich offensichtlich um ein Verfahren handelt, dass ähnlich wie WO 99/26913 A1 mit statischem Mischer arbeitet. Die Ähnlichkeit der Verfahren zwischen DE 100 43 644 A1 und WO 99/26913 A1 ist wesentlich größer als zwischen DE 100 43 644 A1 und der Erfindung. Weiters handelt es sich um einen mehrstufigen Prozess (Seite 4 Zeile 50) während es sich bei der Erfindung um einen  
15 einstufigen Prozess handelt.

Wie diese Stellungnahme zeigt, haben die angeführten Druckschriften mit der gegenständlichen Erfindung nichts zu tun. Es wird beansprucht, dass die Ver- und Umesterung mittels eines Dispergiervfahrens durchgeführt wird. Vorteile des erfindungsgemäßen  
20 Verfahrens sind, dass die Ver- und Umesterung mittels geeigneter Werkzeuge in jeweils einer Stufe durchgeführt werden kann; dass durch die Auswahl der geeigneter Werkzeuge die Erzeugung einer stabilen Dispersion vermieden wird; und dass durch die Auswahl der geeigneter Werkzeuge die Phasentrennung bereits in weniger als 30 Minuten zu 90 Prozent abgeschlossen ist. Es wird durch dieses Verfahren, in Kombination mit passenden  
25 Trenngeräten (Koaleszenztrenner, Seperatoren, Schrägklärer, usw.) möglich, dass die Trennung in situ erfolgen kann.

Auf Grund eigener Recherchen und auf Grund von Aussagen durch den weltweit führenden Hersteller für Dispersionsgeräte wurde das Verfahren bis jetzt noch nirgendwo  
30 angewandt. Der Grund dafür ist, das bei falscher Werkzeugwahl die gewünschte Trennung nicht mehr erfolgt. Das Verfahren ist somit neu.

Bei der Überlegung, die Reaktion der Ver- bzw. Umesterung zu beschleunigen, muss die Tatsache berücksichtigt werden, dass es sich bei der Reaktion um eine heterogene chemische Reaktion handelt. Der Grund dafür ist der Umstand, dass die beiden Reaktanten (Fett bzw. Öl bzw. Fettsäure und Methanol) miteinander äußerst begrenzt mischbar sind.

- 5 Prinzipiell stellen die heterogenen Reaktionen eine Kombination zwischen chemischen Reaktionen und Massentransportphänomenen dar, sie sind allerdings aus folgenden Gründen noch komplizierter:

- Da sich die Reaktionskomponenten in zwei Phasen befinden, muss der  
10 Massentransfer zur Grenzfläche als Transport in zwei Gegenrichtungen betrachtet werden.

Hydrodynamische Phänomene spielen bei diesen Systemen eine wesentlich wichtigere Rolle.

In meisten Fällen finden chemische und physikalische Prozeßschritte gleichzeitig statt und können nicht getrennt analysiert werden.

- 15 Die Löslichkeit der Komponenten in beiden Phasen muss betrachtet werden, da dadurch bestimmt ist, ob die Reaktion in nur einer oder in beiden Phasen stattfindet.

- Man kann offensichtlich eine heterogene chemische Reaktion durch Verbesserung des Phasenkontaktes erheblich beschleunigen. Dies hat sich schon bei unserem ersten Versuch  
20 bewahrheitet, wobei wir die zur Herstellung von Fettmethylester üblichen Reaktanten zusammenfügten und statt mit einem Propeller- oder anderem im chemischen Betrieb üblichen Rührer zu rühren, die Komponenten mit einer Dispergiermaschine intensiv zu bearbeiten. Die durch die intensiv Bearbeitung hervorgerufene Vergrößerung der Phasenkontaktoberfläche trug dazu bei, dass die Reaktion der Ver- bzw. Umesterung in  
25 sehr kurzer Zeit praktisch vollständig zu Ende ging.

- Es besteht somit das erfindungsgemäße Verfahren darin, die in flüssiger Form vorliegen Fette bzw. Öle, die gegebenenfalls mit Fettsäuren gemischt sind, in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators mit technisch reinem Methylalkohol so zu versetzen,  
30 dass der Phasenkontakt zwischen den beiden nicht mischbaren Reaktanten (Fett bzw. Öl bzw. Fettsäuren und Methanol) auf geeignete Weise so vergrößert wird, dass die Reaktion der Ver- bzw. Umesterung in kürzester Zeit vollständig ablaufen kann. Die verwendete

Apparatur ist in der Lage eine Dispersion mit einer Tröpfchengröße von ca. 1  $\mu\text{m}$  herzustellen.

Die durch die Herstellung einer Dispersion zu erwartende lange Absetzzeit der einzelnen  
5 Phasen findet überraschenderweise nicht statt. Bei der Umesterung ist bereits nach einer  
Zeit von 10 Minuten die Glycerinphase deutlich zu erkennen, und die Trennung ist bereits  
zu 90 % vollzogen.

Die Dispersionsvorrichtung muss in der Lage sein, durch Aufbringen von Scherkräften die  
10 gewünschten Tröpfchengrößen bzw. Tröpfchengrößenverteilungen zu erreichen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur basisch oder sauer katalysierten Ver- und/oder Umesterung von Fettsäuren und/oder Ölen und/oder Fetten, nämlich den Estern des Glycerins mit Fettsäuren, durch Einbringen von niedrigen Alkoholen, insbesondere Methylalkohol, in das flüssige Ausgangsprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass in dem (den) als flüssiges Ausgangsprodukt vorliegenden, gegebenenfalls mit freien Fettsäuren verunreinigten Öl(en) bzw. Fett(en) ein technisch reiner bzw. technisch reine niedrige(r) Alkohol(e) in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators dispergiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Methylalkohol eingesetzt und im Reaktionsgemisch vollständig dispergiert wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion eine Tröpfchengröße (Durchmesser) von über 3, bevorzugt über 5  $\mu\text{m}$  aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion eine Tröpfchengröße von unter 50, bevorzugt unter 15  $\mu\text{m}$  aufweist.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion mittels einer Dispergiervorrichtung, insbesondere einer mehrstufigen Hochleistungsdispergiervorrichtung, hergestellt wird.

1/2

Fig. 1

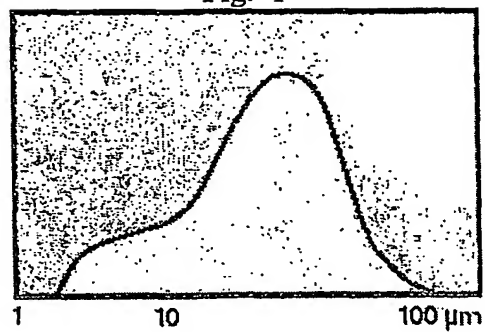


Fig. 2

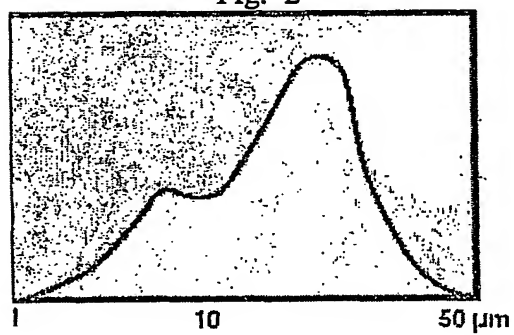


Fig. 3

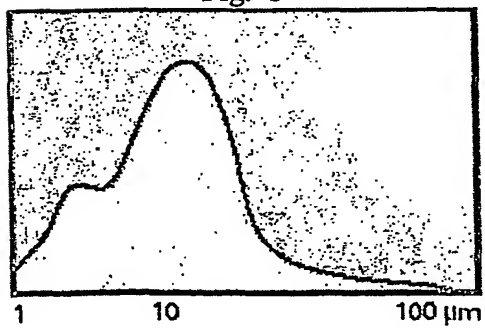


Fig. 4

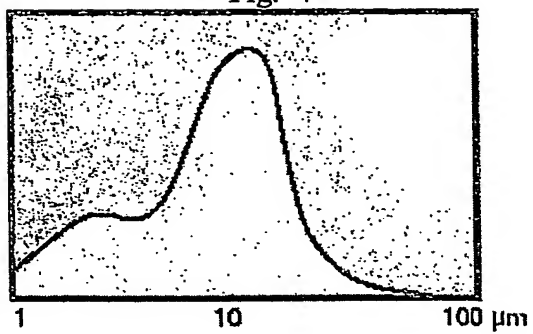


Fig. 5

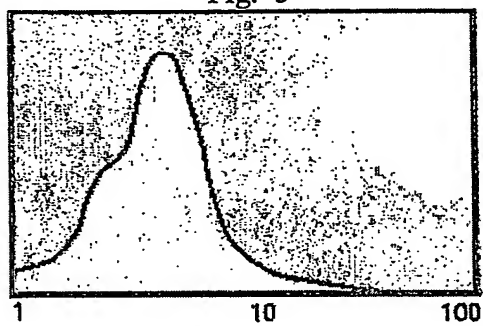
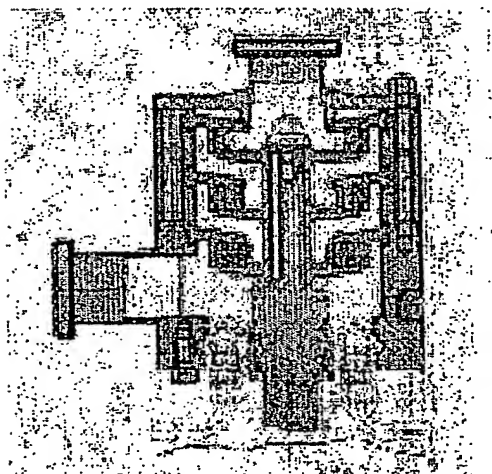


Fig. 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 03/00242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07C67/03 C11C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 26913 A (ENERGEA HANDELSGMBH ; ERGUEN NURHAN (AT); PANNING PETER (AT)) 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application page 1, paragraph 1 figures 1,2 page 3, paragraph 6 -page 4, paragraph 3 page 5, paragraph 4 page 19 -page 20; claims 1-9	1,2,5
L	"Römpps Chemie-Lexikon" 1981, NEUMÜLLER, OTTO-ALBRECHT, STUTTGART - GERMANY XP002266102 Bd.2, 8.Aufl. page 986 -page 987 page 1127 -page 1130	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2004

Date of mailing of the international search report

22/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Inceisa, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT 03/00242

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: **3, 4**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**see additional sheet FURTHER INFORMATIONS PCT/ISA/210**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐  
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.



Box I.2

## Claims 3 and 4

Claims 3 and 4 fail to meet the requirements of PCT Article 6 because the subject matter for which protection is sought is not clearly defined. The claims seek to define their subject matter by reference to the result which is to be achieved, and in doing so merely state the problem addressed. To remedy this defect, the technical features needed in order to achieve the intended result should be included in the claims.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 03/00242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9926913	A	03-06-1999	AT 199097 A 15-12-1999
			WO 9926913 A1 03-06-1999
			AT 218531 T 15-06-2002
			AU 741892 B2 13-12-2001
			AU 1326299 A 15-06-1999
			BG 104444 A 31-01-2001
			BR 9815003 A 03-10-2000
			CA 2311400 A1 03-06-1999
			CN 1117063 B 06-08-2003
			DE 59804365 D1 11-07-2002
			DK 1034160 T3 14-10-2002
			EA 2043 B1 24-12-2001
			EE 200000302 A 15-06-2001
			EP 1034160 A1 13-09-2000
			ES 2178282 T3 16-12-2002
			HK 1030929 A1 11-04-2003
			HR 20000428 A1 30-04-2001
			HU 0100416 A2 28-06-2001
			JP 2001524553 T 04-12-2001
			NO 20002570 A 19-07-2000
			NZ 504648 A 01-02-2002
			PL 341110 A1 26-03-2001
			PT 1034160 T 31-10-2002
			SI 1034160 T1 31-10-2002
			SK 7722000 A3 12-09-2000
			TR 200001488 T2 21-12-2001
			US 6440057 B1 27-08-2002
			US 2002013486 A1 31-01-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C07C67/03 C11C3/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C07C C11C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 26913 A (ENERGEA HANDELSGMBH ; ERGUEN NURHAN (AT); PANNING PETER (AT)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Abbildungen 1,2 Seite 3, Absatz 6 -Seite 4, Absatz 3 Seite 5, Absatz 4 Seite 19 -Seite 20; Ansprüche 1-9	1,2,5
L	"Römpps Chemie-Lexikon" 1981, NEUMÜLLER, OTTO-ALBRECHT, STUTTGART - GERMANY XPO02266102 Bd.2, 8.Aufl. Seite 986 -Seite 987 Seite 1127 -Seite 1130	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 2004

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

22/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Inceisa, L

**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☒ Ansprüche Nr. 3,4  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 3,4

Die Ansprüche 3 & 4 entsprechen nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT, weil der Gegenstand des Schutzbegehrens nicht klar definiert ist. In den Ansprüchen wird versucht, den Gegenstand durch das zu erreichende Ergebnis zu definieren; damit wird aber lediglich die zu lösende Aufgabe angegeben. Zur Beseitigung dieses Mangels erscheint es erforderlich, die für die Erzielung dieses Ergebnisses notwendigen technischen Merkmale in die Ansprüche aufzunehmen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9926913 A	03-06-1999	AT 199097 A	15-12-1999
		WO 9926913 A1	03-06-1999
		AT 218531 T	15-06-2002
		AU 741892 B2	13-12-2001
		AU 1326299 A	15-06-1999
		BG 104444 A	31-01-2001
		BR 9815003 A	03-10-2000
		CA 2311400 A1	03-06-1999
		CN 1117063 B	06-08-2003
		DE 59804365 D1	11-07-2002
		DK 1034160 T3	14-10-2002
		EA 2043 B1	24-12-2001
		EE 200000302 A	15-06-2001
		EP 1034160 A1	13-09-2000
		ES 2178282 T3	16-12-2002
		HK 1030929 A1	11-04-2003
		HR 20000428 A1	30-04-2001
		HU 0100416 A2	28-06-2001
		JP 2001524553 T	04-12-2001
		NO 20002570 A	19-07-2000
		NZ 504648 A	01-02-2002
		PL 341110 A1	26-03-2001
		PT 1034160 T	31-10-2002
		SI 1034160 T1	31-10-2002
		SK 7722000 A3	12-09-2000
		TR 200001488 T2	21-12-2001
		US 6440057 B1	27-08-2002
		US 2002013486 A1	31-01-2002